

**METAL HALIDE REDUCTION WITH MOLTEN SODIUM/POTASSIUM ALLOY****Patent number:** JP63500389T**Publication date:** 1988-02-12**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- **international:** C22B5/04; C22B21/04; C22B34/12; C22B34/14;  
C22B34/22; C22B34/24; C22B34/36; C22B47/00;  
C22B60/02; C22B5/00; C22B21/00; C22B34/00;  
C22B47/00; C22B60/00; (IPC1-7): C22B5/04;  
C22B21/04; C22B34/10; C22B34/36; C22B60/02

- **european:** C22B5/04; C22B21/04; C22B34/12H2B; C22B34/14;  
C22B34/22; C22B34/24; C22B34/36; C22B47/00;  
C22B60/02A4

**Application number:** JP19850502313T 19850527**Priority number(s):** WO1985AU00113 19850527**Also published as:**WO8607097 (A)  
GB2185493 (A)[Report a data error](#)

Abstract not available for JP63500389T

Abstract of corresponding document: **GB2185493**

A method of obtaining a desired metal, selected from the group consisting of titanium, aluminium, iron, manganese, hafnium, zirconium, tantalum, vanadium, uranium and tungsten, which comprises reacting a halide of the desired metal with an alkali metal reducing agent at a temperature at which the reducing agent is molten, in order to produce the desired metal and halide of the metal reducing agent.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

④日本国特許庁(JP)

④特許出願公表

## ④公表特許公報(A)

昭63-500389

⑤Int.Cl.<sup>1</sup>  
C 22 B 5/04  
21/04  
34/10  
34/36  
60/02

識別記号

厅内整理番号  
7325-4K  
7128-4K  
6554-4K  
6554-4K  
6554-4K

審査請求 未請求  
予備審査請求 未請求 部門(区分) 3 (4)

(全 7 頁)

④発明の名称 化学的方法

④特 願 昭60-502313  
④出 願 昭60(1985)5月27日

④翻訳文提出日 昭62(1987)1月26日  
④国際出願 PCT/AU85/00113  
④国際公開番号 WO86/07097  
④国際公開日 昭61(1986)12月4日

④発明者 マーティン, ウィリアム, レジ  
ナルド, バルマー  
④出願人 マーティン, ウィリアム, レジ  
ナルド, バルマー  
④代理人 弁理士 青木 朗 外5名  
④指定国 DE, GB, JP, US

オーストラリア国, ビクトリア 3984 コクネラ, カスパート ス  
トリート 48  
オーストラリア国, ビクトリア 3984 コクネラ, カスパート ス  
トリート 48

特許(内容に変更なし)  
請求の範囲

1. 液体金属還元剤で還元できる化合物の形で存在できる金属から成る群から選択された所望金属を得る方法であって、実質的に密な形の該所望金属のそのような化合物を液体金属還元剤と接触させることによって該所望金属を得る工程を含んで成る反応を含んで成る所望金属を得る方法。
2. 前記化合物が共有結合性ハロゲン化物である請求の範囲第1項記載の方法。
3. 前記所望金属が、チタン、アルミニウム、鉄、マンガン、ハフニウム、ジルコニウム、タンタル、バナジウム、ウラニウム、およびタンクステンから成る群から選択される請求の範囲第1項記載の方法。
4. チタン、アルミニウム、鉄、マンガン、ハフニウム、ジルコニウム、タンタル、バナジウム、ウラニウム、およびタンクステンから成る群から選択された所望金属を得る方法であって、実質的に密な状態の該所望金属のハロゲン化物を液体金属還元剤と接触させることによって該所望金属を得る工程を含んで成る反応を含んで成る所望金属を得る方法。
5. 前記所望金属がチタンである請求の範囲第4項記載の方法。
6. 前記所望金属がアルミニウムである請求の範囲第4項記載の方法。

7. 前記ハロゲン化物が無水ハロゲン化物である請求の範囲第4項記載の方法。
8. 前記ハロゲン化物が液相である請求の範囲第4項記載の方法。
9. 前記ハロゲン化物が溶液である請求の範囲第8項記載の方法。
10. 前記ハロゲン化物が懸濁状態にある請求の範囲第8項記載の方法。
11. 前記ハロゲン化物が液化された状態である請求の範囲第8項記載の方法。
12. 前記ハロゲン化物が固体状である請求の範囲第4項記載の方法。
13. 前記液体金属還元剤が、第1族金属から成る群から選択された金属を、または第1族金属を含む混合物を、含んで成る請求の範囲第1項から第12項までのいずれか1項に記載の方法。
14. 前記液体金属還元剤がナトリウムおよびカリウムの合金の混合物である請求の範囲第1-3項記載の方法。
15. 前記液体金属還元剤の添加合金がカルシウムとマグネシウムのうち少なくとも1種を含む請求の範囲第1-3項記載の方法。
16. 前記反応が実質的に無水条件下で行なわれる請求の範囲第1項から第15項までのいずれか1項

に記載の方法。

17. 前記反応が、前記ハロゲン化物と前記液体金属還元剤とが液化された状態に維持されるような温度と圧力で行なわれる請求の範囲第4項記載の方法。

18. 前記反応が、固保する圧力下での前記ハロゲン化物の沸点または昇華点よりも高くなない温度で行なわれる請求の範囲第17項記載の方法。

19. 前記反応が、前記液体金属還元剤の固体状固生ハロゲン化物が形成されるような温度で行なわれる請求の範囲第17項記載の方法。

20. 前記反応が、実質的に無酸素の状態で行なわれる請求の範囲第1項から第19項までのいずれか1項に記載の方法。

21. 反応容器中で行なわれ、且つ前記液体金属還元剤の少なくとも一部分を該反応容器と反応生成物除去ステーションとの間を循環させることによって該反応容器から反応生成物を運び去る請求の範囲第1項から第20項までのいずれか1項に記載の方法。

22. 前記液体金属還元剤が化学量論的に過剰に存在する請求の範囲第1項から第21項までのいずれか1項に記載の方法。

23. 前記反応が不活性ガス気下で行なわれる請求の範囲第1項から第22項までのいずれか1項に記載の方法。

24. 生成する該所望金属は前記液体金属還元剤によって該反応から除去され、その後該液体金属還元剤の副生ハロゲン化物と該液体金属還元剤とから分離される請求の範囲第4項記載の方法。

25. 前記反応が、前記ハロゲン化物の液化によって、およびもし必要ならば前記液体金属還元剤の固体状先駆物質の液化によって開始する請求の範囲第1項から第24項までのいずれか1項に記載の方法。

26. 前記液体金属還元剤の副生ハロゲン化物に対する該液体金属ナトリウムの向流を洗すことによって、塩化カリウムから金属カリウムを再生する工程を含んで成る請求の範囲第14項記載の方法。

27. 実施例のいずれか1つを参照して、本明細書中に実質的に記載されている金属を製造する方法。

28. 本願の明細書および/または請求の範囲で個別にまたは集合的に参照されまたは示されている製品、物品、部品、要素、工程段階、特徴点、方法、処理工程、化合物、および組成物、およびこれら2つ以上の組み合せの各々と全部。

#### 参考(内容に変更なし) 明細書

#### 化 学 的 方 法

本発明は化学的方法に関する。他の観点においては、本発明は、液体状態の反応性金属を含む化学的方法であって、他の反応体、一般的には共有結合性ハロゲン化物、が密なく(緻密した)相の状態、すなわち気体状の相でない状態で存在するような温度・圧力で行なわれる化学的方法に関する。

本発明者は、反応体の1つが適当な金属または適当な金属混合物である化学的方法においては、液体状態において、該液体金属を化学量論的に相当過剰に使用することによって、本質的且つ予期しない利点が生ずることを見出した。特に、本発明は、液体状態にある金属が発揮する極めて高い熱伝導能力を利用する。

本発明は、液体金属還元剤で還元できる化合物の形で存在できる金属から成る群から選択された所望金属を得る方法であって、実質的に密なく(緻密した(compact))形の該所望金属のそのような化合物を液体金属還元剤と接触させることによって該所望金属を得る工程を含んで成る反応を含んで成る方法を提供する。

望ましくは、該化合物は共有結合性ハロゲン化物である。

望ましくは、該所望金属は、チタン、アルミニウム、鉄、マンガン、ヘフニウム、ジルコニウム、タンタル、ペナジウム、ウラニウム、およびタンクステンから成る群から選択される。

特に望ましい様様において、本発明は、チタン、アルミニウム、鉄、マンガン、ヘフニウム、ジルコニウム、タンタル、ペナジウム、ウラニウム、およびタンクステンから成る群から選択された所望金属を得る方法であって、実質的に密な状態の該所望金属のハロゲン化物を液体金属還元剤と接触させることによって該所望金属を得る工程を含んで成る反応を含んで成る方法を提供する。

本発明を、ルチルのような鉱石から直接精錬される四塩化チタンからのチタンの回収に適用すると特に利点が大きい。

今日、宇宙研究や高速航空機等の分野において、高純度チタンは戦略物質である。チタンが高温、特に500°Cを超える温度で反応性が高く、且つ酸素との間では特に反応性が高いので、従来法による製造は高価である。

本発明は、不純物特に酸素を含まないことが要求される鉄・チタン合金およびチタン・鉄・マンガン

合金のような合金を準備することを意図して行なった。これらのような合金は水素を水素化物の形で貯蔵するために使用され、貯蔵可能な水素量は貯蔵汚染量に反比例する。

上に引用した水素貯蔵合金は、内燃機関の燃料用として、および完全に可逆的な反応熱を介するエネルギーの貯蔵用として、満足できる水素源を提供できる。

銀素は大気中や水中のいたる所に存在し、ほんの数 ppm あれば高純度金属チタンおよびここに記載したタイプの合金の性質に悪影響を与える。結局、銀素を含有しない状態で金属チタンを製造するには極めて特殊な技術が必要である。

「商業的に純粋な」チタンの場合、存在する不純物酸素を鋼の場合の炭素のように利用して、化学プラントのような耐食用途のための外因温度条件での剛性を増していることが認識されている。

共有結合性チタンハロゲン化合物、特に塩化物が特殊な性質を有するので、かなり簡単に且つ連続プラント内でこれらの化合物から完全に酸素を除去することが可能である。しかしハロゲン化合物から金属チタンを回収するための従来法では、凝固した溶融体からの「スパンジ」の回収によって発生する空気および/または水分によって必ず表面の汚染が起き

成る群から選択された金属を、または第1族金属を含む混合物を、含んで成る。

望ましくは、該液体金属還元剤はナトリウムおよびカリウムの合金の混合物である。

前記該液体金属還元剤はカルシウムおよびマグネシウムの少なくとも一つを含有してよい。

該反応は、関係する圧力下でのハロゲン化合物の沸点または昇華点よりも高くなき温度で行なうことが望ましい。

該反応は、該液体金属還元剤の固体状態生ハロゲン化合物(固生物としてのハロゲン化合物)が形成されるような温度で行なうことが望ましい。

該反応は発熱性が大である。NiK合金を、それとほぼ同量の反応体の存在下で冷却せずに使用すると、発生する熱によって反応が「暴走」してその結果爆発が起こる。本発明においては、液体金属還元剤を相当過剰に使用することによって、この熱を外部のシンクに伝達するので、上記のようなことは起きない。液体金属還元剤の過剰分は反応を促進するよう平衡を移動させるだけでなく、液体金属還元剤の一部が反応して非金属化する一方で、過剰分は、熱が発生する実験の反応帯において、その場で、強力な還元体として作用し且つ効率の高い熱伝導媒体としても作用する。これらの条件下で、適切な反応器

る。【表面積/体積】比が小さい粗く結晶した材料のみが高純度金属として使用できる。細かいチタンは表面に多量の水分および/または空気を吸収しており、その量は、電気アークを維持するための最小圧力のアルゴン下で行なわれる後続の溶解によって得られる金属インゴットの貯蔵量が、高純度金属用としては受容できないほど多量である。更に、細かいチタン粉末は一般に自然性であり、不活性雰囲気中で取扱わなければならない。

本発明は他の前記金属を得るためにも適用でき、それらのうち特に経済的に重要な金属はアルミニウムである。しかし、無水のハロゲン化合物を得るには十分な注意が必要であり、ハロゲン化合物を液体状態とすることが望ましい。

ハロゲン化合物の多くは液相状態にことができ、もし液相が平常状態でなければ熱および/または圧力によって液化することができるが、また、パラフィンのような不活性な溶媒中にハロゲン化合物を溶解させること、あるいは液体中に懸濁させること、あるいは塩化鉄および四塩化チタンのような反応性の溶媒を使用することも可能である。

しかし、実験によれば、固体状態のハロゲン化合物でも反応が起こることが分かっている。

望ましくは、該液体金属還元剤は第1族金属から

の温度で操業すれば十分に還元された所望金属が高い収率で得られる。その理由の一つは、所望金属のハロゲン化合物の共有結合が一旦破れると、電気的な陽性が極めて高い液体金属還元剤が、搬送体および熱伝導媒体としてだけではなく、電子の伝導によって、無拘束な電子源としても作用することである。所望金属への実質的に完全な還元が起きる。望ましくない金属カチオンへの還元が少し起きているということは認められなかった。過剰の液体金属還元剤を、分散状の蒸気ではなく、密な相と直接に接触させて使用させる点が、低級ハロゲン化合物への部分的な還元によって低価では所望金属の収率が低い従来法に対する本発明法の利点である。

もし望むならば、該液体金属還元剤を冷却ステーションへ循環させて反応の熱を除去することもできるが、一般的には液体金属還元剤の熱伝導によって熱が効果的に反応容器の壁まで送られて壁を介して除去される。

たとえば一例として、少なくとも該液体金属還元剤の一部分を反応容器と反応生成物除去ステーションとの間を循環させることによって前記反応容器から反応生成物を運び去る。

望ましくは、該液体金属還元剤が化学量論的に過剰に存在する。

特表昭63-500389(4)

望ましくは、生成する該所置金属は液体金属還元剤によって該反応から除去され、その後該液体金属還元剤の副生ハロゲン化物と該液体金属還元剤とから分離される。

本発明の方法を行なう操業圧力は望ましくはアルゴン等の稀ガスによって維持すべきであり、その時に経済的に選択する。

本発明の方法は連続的に行なってもよく、その上に場合には過剰の液体金属を搬送体として反応生成物を低圧で反応容器から除去して適当なフィルター、スクリーン、アカンテーション容器および/または遠心分離装置あるいは蒸留装置へ搬送することができる。該液体金属還元剤と反応生成物との液状スラリーは流動性があり公知手段によってポンプで移動され得る。

生成物塩（塩化ナトリウムおよび/または塩化カリウム）は遠心分離によってそれよりもはるかに重い所置金属粉末と分離されることができ、過剰のナトリウム・カリウム（Na・K）合金はこれらから遠心分離または通過されることができる。最終的に残留 Na・K 合金は高真空下でチタン粉末から、もし留むならば粒度調整後に、高温ループ（100p）で蒸発せられる。

一般的には、液体金属還元剤ハロゲン化物は多分

取りを妨げる。

電子ビーム溶解法は霧な且つ汚染され得る金属の技術分野、たとえばチタン、ヘフニウム、ジルコニウム、タンタル、およびタンクステンの技術分野において一般的に望ましい製造化（密にする）手段になってきている。

そこで、本発明の望ましい実施態様においては、残留 Na・K 合金を蒸発除去した金属粉末を、空気や水分に全く曝さずに直接に溶解電子ビーム中に供給する。その場合には粉末粒子の寸法が小さい方が有利である。エレクトロスラグ溶解法も適用できる。

もう一つの実施態様においては、高温ループ（100p）中で適当に調整された粉末を外囲環境中に放出して、粉末冶金用あるいは水素化物として水素貯蔵用に従来の方法で取扱う。アルコールまたはケトンで処理すると自燃性の問題が減少あるいは場合によつては解消する。

液体ナトリウムは溶解カリウム塩からカリウムを還元するので（逆に水性媒体中の場合を比較参照）、カリウムを系の中にじ込めば保つのは困難ではない。本発明の一つの望ましい実施態様においては、チタンを連続的に製造するために、電解還元セル（0011）からの液体金属 Na を、流出する NaCl と KCl との混合物の流れに對向する向流として工程内に導

反応開始の種として作用するから、再使用される該液体金属還元剤から該液体金属還元剤ヘロゲン化物を除去することは本質的な事ではないと考えられる。

所置金属から微量の液体金属還元剤を除去するには無水アンモニアが有用であろう。

望ましくは、該反応は、該ヘロゲン化物の液化によって、およびもし必要ならば該該液体金属還元剤の固体状先駆物質の液化によって開始する。

該液体金属還元剤の副生ハロゲン化物に対向する液体金属ナトリウムの向流を流すことによって、塩化カリウムから金属カリウムを再生することができる。

高純度の密なく（凝縮した）金属を生成するためには、本発明の方法によって生成される粉末は電子ビーム法によって直接に溶解されることが望ましく、このようにすれば水で洗浄されたあるいは既に空気にさらされた金属粉末上で電気アークを使用する際に発生する汚染が防止される。電気アークは、存在するガスをイオン化する量が極力少いものでなくてはならず、また高温の表面から全てのガスを剥ぎ取る超高真空では作動しない。従来のアークを使用する方法においてはアルゴンおよびヘリウムの界曲気が採用されているが、不可避的な絶体圧力が水洗された金属粉末からの空気および水分の良好な剥ぎ

入する。この向流との接触は、十分な熱と物質移動の場を与えるので、Kを系内に保ち且つ熱を保持する。

工程に供給されるものを  $TiCl_4$  および金属 Na のみとすれば、生成物は金属 Ti および NaCl であり、この NaCl を直接に電解セルへ再循環させることができ、次に該セルからの  $Cl_2$  を  $TiCl_4$  の連続製造プラントで使用するあるいは  $TiCl_4$  とたとえばルチルおよび炭素のようなチタン原物質のプラント立地場所での流通価値に従つて販売する。

経済的な理由から、Naは使用される場所で溶解される。その方が連続電解セルに再循環させるよりもよい。つまり、Kを系内に保持しておくという一般的原則を崩さないので、製造経済上見合わないようなコストにすることとは本質的でない。このことは  $TiCl_4$  と Na を原料として投入して Ti + NaCl を生成させる基本的な製造工程に固有の特徴である。

実施例 1

非常に過剰な量の Na・K 合金との反応によって、 $TiCl_4$  から金属チタンを回収した。

使用した装置は、系を 10  $\mu mHg$  未満にまで減圧する手段、不活性なガス供給、および Na・K に対して不活性な熱伝達媒体で反応器を外部から加熱および冷却する手段を含む。反応の混合状況がはっきりと見

えるように、反応器はバイレックスガラス製のものを使用した。外界から金属性に隔離した搅拌装置を反応器内に組み込み、不活性なガス中あるいは真空中での搅拌中に試料採取する手段を設けた。操作中の安全には最も留意した。

搅拌装置は調節可能とし、その材質としては、チタンをチタン塩化物から導きするための不活性を反応容器材料として知られているNiの管を用いた。自動触媒の作用が重要なので、搅拌装置にはニッケルとチタンの両方のプロペラのための設備を設けた。

反応器をバイレックスガラスで作り、その周りにバイレックスガラスのジャケットを設け、ジャケットの中を高引火点・低粘性の油をポンプで流して反応体を加熱または冷却した。ジャケットは、特にその底部は、容器壁での高い熱伝達速度を維持するよう設計した。反応器の内側では、搅拌された液體NaK合金自体が優れた熱伝達媒体となる。容器の片側には  $TiCl_4$  を収容するピュレットへの接続部を、もう一方の側にはマーキュリーリュート(mercury tube)への排出口を設けた。試料採取用プローブも設けた。

冷却系の中には、反応器を囲むガラスジャケットからの油の出口部分に、熱電対を接続した。マーキュリーリュートは系で生ずる圧力変動を外界へ排出

に混合し合った暗灰色の物質が見えた。過剰液體金属の粘性がかなり増加したことが明らかに認められた。

残留する  $TiCl_4$  を除去するために系全体を排気した(後に行なったコールドトラップウォッシング(cold trap washing)でのテストでは残留分は認められなかった)。生成物の分析を助けるために25mlのエタノールを2ロット(各436ミリモル)を加えて合金を破壊した。

合金が全て破壊されたときに、反応器内に挿入されている試料採取プローブに吸引をかけて、できるだけ多量の材料をフィルター中に吸い入れた。固体分をフィルター採取しエタノールで洗浄してから真空中で乾燥した。該反応容器にはもっと細かい固体物も多量に含まれており、やはり収集してエタノールで洗浄したが、前記の粗い固体物とは分離しておいた。これら2種類の試料を高温水で抽出し、乾燥した後の非水溶性物質の質量は1.53gで、その内、粗粒分が1.12g、細粒分が0.41gであった。

金属学的な試験は、上記処理後の両試料が非自然性のチタンを含んで成ることを示した。

試験のために、両試料を高圧の希硫酸中に溶解し、アンモニアで沈殿させ、燃焼させて  $TiO_2$  とした。收率はほぼ理論値と一致した。

し且つ系の高真空を維持する。

保護ガスとしては、一枚のチタンの準備の場合のように、アルゴンガスを使用したが、窒素を使用するための設備も系の中に設けた。使用したアルゴンは商業的高純度であり、排気後の導入前にこのアルゴン中の微量の水蒸気と酸素を除去した。使用した四塩化チタンは試薬級のもので、これを使用前に窒素雰囲気中で蒸留し、沸騰範囲133~136°Cのものを収集した。

60/40 mol-% NaKのナトリウム・カリウム合金を準備した。この合金の30g(1020ミリモル)をアルゴンガス保護下で市販ポーラスフィルターディスクを通して反応器に導入し、上記四塩化チタンを反応器との接続部を有するピュレット内に配置した。

搅拌装置を作動させてから2.00ml(18ミリモル)の  $TiCl_4$  をNaK合金に加えた。反応中の混合体を強く搅拌した。NaK合金の最上層部分が黒っぽくなり、そして明瞭に金色、青、ピンク、および緑と広い範囲の色を呈した。次に、更に1.20ml(11ミリモル)の  $TiCl_4$  を加えると再び多くの色を呈し、加えてから70秒後に光が輝いて、レコーダーは冷却液体の温度が25°Cから0.8°Cだけ急上昇したことを示した。このときには装置内には液体金属と相互

### 実施例Ⅰ

実施例Ⅰと同一の方法で、ただし  $TiCl_4$  の代りに  $AlCl_3$  を用いて行なった。

金属アルミニウムが生成した。ただし、收率が低く且つ反応時間は長かった。恐らくその理由は、 $AlCl_3$  が処理工程中ずっと固体状態であったことにある。使用した装置では、実際の温度下で  $AlCl_3$  を液化するのに必要な圧力を保つことができなかつたからである。

### 実施例Ⅱ

実施例Ⅱを行なったことによって、本発明の方法をアルミニウムに適用できることが明らかになった。そこで、收率を向上させるために、密封した耐圧容器内で処理工程を行なうことによって  $AlCl_3$  の液化を確保するようにした。

30gの60/40 mol-% NaKのナトリウム・カリウム合金を不活性雰囲気下で耐圧容器中に投入し、10gの新らかに準備した乾燥  $AlCl_3$  をやはり不活性雰囲気下で該耐圧容器中に投入した。

耐圧容器を密封し、300°Cに加熱して15分間その温度に保持した。

冷却した後、不活性雰囲気下で耐圧容器の密封を解き、NaK合金を破壊し、生成金属を実施例Ⅰと同様に抽出した。

特表昭63-500389(6)

手続補正書(方式)

昭和62年8月24日

特許序長官 小川邦夫殿

1. 事件の表示

PCT/AU85/00113

2. 発明の名称

化学的方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ザ ユニバーシティ オブ メルボルン

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号  
静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579)青木胡<sup>之奇</sup>  
<sup>井理</sup>  
(外5名)  
<sup>印留士</sup>

5. 補正命令の日付

昭和62年8月25日(発送日)



6. 補正の対象

- (1) 特許法第184条の5第1項の規定による書面の「発明の名称」の欄
- (2) 特許法第184条の5第1項の規定による書面の「特許出願人の代表者」の欄
- (3) 明細書及び請求の範囲の翻訳文
- (4) 委任状

7. 補正の内容

- (1)(2)(4) 別紙の通り
  - (3) 明細書及び請求の範囲の翻訳文の修正  
(内容に変更なし)
- 8.添付書類の目録
- (1) 訂正した特許法第184条の  
5第1項の規定による書面 1通
  - (2) 明細書及び請求の範囲の翻訳文 各1通
  - (3) 委任状及びその翻訳文 各1通

国際請求報告 PCT/AU 85/00113

Classification of Subject Matter According to International Patent Classification (IPC) or to other National Classification for PCT Int. Cl. C22B 34/12, 5/04, 21/04	
3. PATENTS SEARCHED	
International Search Report * Classification Report	
IPC	C22B
Documentation searched and examined or made available or not made available and disclosed in the International Search Report	
AU : IPC as above	
5. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE DELIVERED	
Category I: Copies of documents, in any language, which describe(s) the relevant invention if such document is not considered to be confidential.	
X AU, Z299/51 (155702) (TITAN COMPANY) 6 July 1961 (1-5, 7, 13, 16, 20, 21-24) (05.07.51)	
X AU, 4415/51 (152033) (TITAN COMPANY) 11 October 1951 (1-5, 7, 12, 13, 16, 19, 20, 22-24) (11.10.51)	
X AU, 14243/52 (162433) (ICI) 22 January 1953 (1-5, 7, 8, 12, 13, 16-18, 20, 22, 23) (22.01.53)	
X US, A, 3951847 (CARMELL et al) 20 April 1976 (1-4, 6, 13, 16, 20, 22, 23) (20.04.76)	
X US, A, 4105192 (ISHIMATSU et al) 8 August 1976 (1-4, 7, 8, 13, 14, 16-18) (08.08.76)	
X AU, 13526/65 (215185) (PETER SPENCE & SONS) 24 May 1966 (24.05.66) (1-5, 7, 8, 12, 13, 16, 17, 20, 22-25) (24.05.66)	
X AU, 8, 26334/57 (219663) (SHELTON) 26 September 1957 (1-5, 7, 8, 11, 13-18, 20-24) (26.09.57)	
X AU, 8, 25003/54 (166613) (MRDC) 15 April 1954 (1-5, 7, 8, 11-24) (15.04.54)	
X AU, 8, 26401/54 (167668) (NATIONAL LEAD COMPANY) 10 June 1954 (1-5, 7, 8, 12, 13, 16-24) (10.06.54)	
X AU, 8, 16391/56 (212759) (UNION CARBIDE AND CARSON CORPORATION) 15 November 1954 (1-5, 7, 8, 12-16) (15.11.54)	
*1: Search categories of cited documents. *2: Copy delivered published after the international filing date, and prior to the date of filing, and not in English, and not considered to be confidential.	
*3: Copy delivered published on or after the international filing date, and prior to the date of filing, and in English, and not considered to be confidential.	
*4: Copy delivered published on or after the international filing date, and prior to the date of filing, and in English, and considered to be confidential, but not before the international filing date, and prior to the date of filing, and in English, and not considered to be confidential.	
*5: Copy delivered published on or after the international filing date, and prior to the date of filing, and in English, and considered to be confidential, but before the international filing date, and prior to the date of filing, and in English, and not considered to be confidential.	
*6: Copy delivered published on or after the international filing date, and prior to the date of filing, and in English, and considered to be confidential, but before the international filing date, and prior to the date of filing, and in English, and considered to be confidential.	
*7: Copy delivered published on or after the international filing date, and prior to the date of filing, and in English, and considered to be confidential, but before the international filing date, and prior to the date of filing, and in English, and not considered to be confidential.	
*8: Copy delivered published on or after the international filing date, and prior to the date of filing, and in English, and considered to be confidential, but before the international filing date, and prior to the date of filing, and in English, and not considered to be confidential.	
IV. CERTIFICATION	
Date of the initial examination of the International Search Report 22 November 1985 (22.11.85)	Date of filing of the International Search Report 09 DECEMBER 1985 (09.12.85)
International Searching Authority Australian Patent Office	Patent Office of Australia <i>[Signature]</i>

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON  
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/AU 86/00113

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report		Patent Family Members
US 4105192	FR 2300816	JP 51092711
US 3951647	DE 2252567	JP 48072017

END OF ANNEX